

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—76921

§Int. Cl.³
D 01 F 9/12

識別記号

府内整理番号
7199—4 L

⑬公開 昭和59年(1984)5月2日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 気相成長式炭素繊維の製造法

⑮ 特 願 昭57—184716

⑯ 出 願 昭57(1982)10月22日

⑰ 発明者 小松行成

延岡市旭町6丁目4100番地旭化
成工業株式会社内

⑱ 発明者 内山圭介

延岡市旭町6丁目4100番地旭化

成工業株式会社内

⑲ 出願人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜1丁目2番6
号

明細書

1. 発明の名称

気相成長式炭素繊維の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 気相成長式炭素繊維の製造法において、可塑剤を含む溶媒に金属超微粒子触媒を懸濁させた懸濁液を基材に散布し、ついで溶媒を実質的に蒸発させる事を特徴とする方法

(2) 金属超微粒子触媒が鉄、酸化鉄あるいはそれらを含む合金である事を特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は気相成長式炭素繊維の製造法に関するものである。さらに詳しくは、炭化水素ガスをキャリヤーガスと共に電気炉の炉芯管内へ導入し、熱分解することにより炉芯管内に設置した基材上で炭素繊維を製造する方法に関するものである。

従来、炭化水素の熱分解により炭素ウイスカー又は炭素状物質を得る方法は知られているが、得られる繊維は1μ以下の短かいものが少く得られ

るにすぎず工業的意味をほとんど持っていないかつた。一方、特公昭41-12091号公報において長い炭素繊維の製造方法が考案されて注目されるようになつた。

最近、工業材料第30巻第7号(1982年)において500Å以下の金属超微粒子触媒を用いることで繊維の発生密度及びその成長速度が改良される事が報告されている。

かかる繊維の生成量を増大せしめる事は工業的に有用である。本発明者らは種々の研究を重ねた結果、可塑剤を含む溶媒に金属超微粒子触媒を懸濁させた懸濁液を基材に散布し、ついで溶媒を実質的に蒸発させる事によって炭素繊維の生成量が著しく増大する事が認められ、本発明に到達した。

すなわち、本発明は気相成長式炭素繊維の製造法において、可塑剤を含む溶媒に金属超微粒子触媒を懸濁させた懸濁液を基材に散布し、ついで溶媒を実質的に蒸発させる事を特徴とし、効果的に炭素繊維を製造する方法に関するものである。

本発明の効果の発現理由は明らかなものではな

いが、浴媒に添加した加塑剤が凝集性の大きい金属超微粒子触媒に界面活性剤的な作用を及ぼし、各金属超微粒子が機械的搅拌により均一に分散され、基材に散布された状態でもその分散性を失なわず、各個々の金属超微粒子に炭素繊維が生成するからであると考えられる。

本発明でいう気相成長式炭素繊維とは、炭化水素ガスを熱分解して得られる炭素繊維なるものを意味し、その用語は例えば工業材料第30巻第7号に示されている。

本発明に用いる可塑剤はフタル酸エステル、脂肪族一塩基酸エステル、脂肪族二塩基酸エ斯特ル、二価アルコールエ斯特ル、オキシ酸エ斯特ル、塩素化パラフィン、塩素化ビフェニル、2-ニトロビフェニル、ジノニルナフタリン、ショウノウ、アビエチン酸メチル等である。ここでフタル酸エ斯特ルは例えればフタル酸ジオクチル、フタル酸ジデシル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ブトキシエチル等であり、脂肪族一塩基酸エ斯特ルは例えばオレイン酸ブチル、グリセリンモノオレイ

ン酸エステル、オレイン酸テトラヒドロフルフル等であり、脂肪族二塩基酸エ斯特ルは例えばアジピン酸ジブチル、アゼライン酸2-エチルヘキシル、セバシン酸ジオクチル等であり、二価アルコールエ斯特ルは例えばジェチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールージー2-エチルブチラート等であり、オキシ酸エ斯特ルは例えばアセチルリシノール酸メチル、ブチルフタリルブチルグリコレート等である。

これらの可塑剤は、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、ケトン等の有機溶媒に溶解可能であり、かつ金属超微粒子を分散させる効果が特にすぐれている。

可塑剤の添加量は、有機溶媒に対して0.01～3.0wt%，好適には0.1～1.0wt%にすることにより可塑剤の触媒分散効果が充分に發揮される。使用する有機溶媒は沸点の低い揮発性の高いものがよく、例えばメタノール、エタノール等の低級アルコールが好ましい。

本発明に用いる金属超微粒子触媒は例えば鉄、

酸化鉄、あるいはそれらを含む合金が好ましい。当該金屬超微粒子触媒の平均粒径は通常500Å以下のものが用いられる。

本発明の方法により金属超微粒子触媒を懸濁させた有機溶媒に可塑剤を添加してえられた触媒分散液を用いて炭素繊維を製造するには、該触媒分散液をスプレー等により基材上に散布し、有機溶媒を乾燥除去した後、基材を炉芯管内に装入、これに炭化水素ガスをキャリヤーガスと共に流し、所定の温度に上げる。炉芯管は例えばセラミックス質あるいは黒鉛質のものが使用される。炭化水素は例えばベンゼン、トルエン等多くの炭化水素が使用できる。

キャリヤーガスは水素ガスが用いられるが、これに例えればアルゴン、窒素ガス等の不活性ガスを混合してもよい。キャリヤーガスと炭化水素ガスの混合ガス中、炭化水素ガスの含有率は1～60体积%の範囲が適当である。

混合ガスの平均流速は一般的に5～150cm/分の範囲で用いられるが特に制限されるものではない。

加熱温度は一般的に950～1300℃の範囲で選ばれる。この範囲で炭化水素の種類等により任意にとられてよい。

気相成長式炭素繊維の形成は、先ず繊維の長さ方向の成長、続いて太さ方向の成長が段階的に起り、温度、ガス流速、あるいは保持時間を開拓することによつて繊維の長さ、太さを任意に変えることができる。

本発明の製造法によれば、炭素繊維の生成量を飛躍的に向上させる事ができ、工業的に便めて有利である。

以下実施例によつて本発明の態様を詳しく説明する。

実施例1

平均粒径100Åの鉄微粒子（真空冶金株式会社製）1gをエタノール100ccに懸濁させた後、フタル酸ジオクチル0.5gを添加してミキサーで充分搅拌し、放置後上澄みを注射器でとり採取した触媒分散液をスプレーでアルミナ質基材（外径58mm、内径50mm、長さ300mmを長さ方向に2分割

したもの)の凹部両方に散布した後、ドライヤーでエタノールを乾燥除去した。

内径 60 mm のアルミナ質炉芯管に該基材を装入し、炉芯管の一端にガス導入管、他端には排出管を接続した。水素ガスを導入しつつ、炉温を 1120 ℃に昇温した。一定温度になつてから、ガス導入管より水素ガス流量 160 cc/分(常温)にて、温度 6 ℃で気化させたベンゼンガスと共に炉芯管内に流した。その温度で 45 分間保持した後、135 分かけてベンゼン温度を 6 ℃から 20 ℃まで徐々に上げ且つ加熱温度を 1120 ℃から 1190 ℃まで徐々に上げていった。その後ガスをアルゴンに切り換えて冷却し基材を取り出した。生成した炭素繊維を基材から採取し、繊維の径、長さ生成量を測定した。その結果を第 1 表に示す。

比較例 1

平均粒径 100 Å Fe 微粒子(真空冶金株式会社製)を粉末状で圧気式スプレーガンにて直接基材に散布した。

以下実施例 1 と同様の方法で炭素繊維を製造し

た。その結果を第 1 表に示す。

実施例 2

平均粒径 100 Å の鉄微粒子(真空冶金株式会社製)1 g をエタノール 100 cc に懸濁させた後、オレイン酸ブチル 1 g を添加しボールミルを用いて粉碎分散処理後、実施例 1 と同様の方法で触媒を基材上に散布した。

炉芯管に該基材を装入し、ガス導入管より水素ガスを毎分 150 cc 流しながら炉温を 1110 ℃まで昇温した。その温度で 15 分間保持した後、温度 6 ℃で気化させたベンゼンガスを水素ガスと共に炉芯管内に通し 30 分間保持した。その後 150 分かけてベンゼン温度を 25 ℃まで徐々に上げ且つ加熱温度を 1180 ℃まで徐々に上げていった。その後ガスをアルゴンに切り換えて冷却し基材を取り出した。生成した炭素繊維を基材から採取し、繊維の径、長さ、生成量を測定した。その結果を第 1 表に示す。

比較例 2

平均粒径 100 Å の鉄微粒子(真空冶金株式会社

製)1 g をエタノール 100 cc に懸濁させた後、実施例 2 と同様にボールミルを用いて粉碎分散処理後、実施例 1 と同様の方法で触媒分散液を基材上に散布した後、ドライヤーでエタノールを乾燥除去した。

以下実施例 2 と同様の方法で炭素繊維を製造した。その結果を第 1 表に示す。

実施例 3

平均粒径 100 Å の酸化鉄(Fe_2O_3)微粒子(真空冶金株式会社製)をメタノール 100 cc に懸濁させた後、アジピン酸-2-エチルヘキシル 2 g を添加して約 10 分間超音波処理後、実施例 1 と同様の方法で触媒を基材上に散布した。

炉芯管に該基材を装入し、ガス導入管より水素ガスを 170 cc/分 流しながら 1050 ℃まで昇温した。炉内がその温度に達してから、6 ℃で気化させたベンゼンガスを水素ガス流量 1700 cc/分(常温)と共に 2 分間流した。その後水素ガス流量を最初の設定値 170 cc/分に戻し、その後 240 分かけてベンゼン温度を 35 ℃まで徐々に上げ、且つ

加熱温度を 1200 ℃まで徐々に上げていった。その後ガスをアルゴンに切り換えて冷却し基材を取り出した。生成した炭素繊維を基材から採取し、繊維の径、長さ、生成量を測定した。その結果を第 1 表に示す。

実施例 4

平均粒径 100 Å の鉄-ニッケル合金微粒子 1 g をエタノール 100 cc に懸濁させた後、ジエチレングリコールジベンゾエート 1 g を添加してミキサーで充分攪拌後、実施例 1 と同様の方法で触媒を基材上に散布した。

以下実施例 3 と同様の方法で炭素繊維を製造した。その結果を第 1 表に示す。

実施例 5

平均粒径 300 Å の酸化鉄(Fe_2O_3)微粒子 1 g をメタノール 100 cc に懸濁させた後、アセテルリソノール酸ブチル 2 g を添加して充分攪拌後、実施例 1 と同様の方法で触媒を基材上に散布した。

炉芯管に該基材を装入し、ガス導入管よりアルゴンガスを毎分 150 cc 流しながら昇温した。950

℃に達してから水素ガスに切り換えて毎分 150 ml/分（常温）流し、さらに 1120 ℃に達してから温度 6 ℃で気化させたベンゼンガスを通し、昇温しながらベンゼン温度も徐々に上げていった。240 分かけて加熱温度を 1200 ℃、ベンゼン温度を 30 ℃まで上げていった。その後ガスをアルゴンに切り換えて冷却した後、基材を取り出し生成した炭素繊維を採取し、繊維の径、長さ、生成量を測定した。その結果を第 1 表に示す。

以下余白

第 1 表

	可塑剤	触媒	炭素繊維生成結果			
			平均粒径 (Å)	生成量 (g)	燃耗色 平均(μ)	燃耗長 平均(cm)
実施例 1	フタル酸ジオクチル	Fe	100	1.1	8.8	3.0
〃 2	オレイン酸ブチル	Fe	100	1.0	8.6	3.0
〃 3	アビシニオ-2-エチルヘキサン	Fe ₂ O ₃	100	1.5	9.6	3.5
〃 4	ジエチルコリコールベンジエート	Fe-Ni	100	1.4	9.4	3.5
〃 5	アセチルシノール酸ブチル	Fe ₂ O ₃	300	1.6	9.8	3.6
比較例 1	なし	Fe	100	0.1	8.0	3.0
〃 2	なし	Fe	100	0.2	9.0	3.0